

13



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

11 Veröffentlichungsnummer:

0 093 903
A2

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 83103818.7

51 Int. Cl.³: **C 08 L 77/00, C 08 L 75/04,**
C 08 K 3/02

22 Anmeldetag: 20.04.83

30 Priorität: 28.04.82 DE 3215750

71 Anmelder: BASF Aktiengesellschaft,
Carl-Bosch-Strasse 38, D-6700 Ludwigshafen (DE)

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung: 16.11.83
Patentblatt 83/48

72 Erfinder: Theysohn, Rainer, Dr., Am Bruch 38,
D-6710 Frankenthal (DE)
Erfinder: Reimann, Horst, Dr., Adelheidstrasse 26,
D-6520 Worms (DE)

64 Benannte Vertragsstaaten: CH DE FR GB IT LI NL

64 Flammfeste Polyamid- oder Polyurethan-Formmassen.

57 Flammfeste thermoplastische Polyamid- oder Polyurethan-Formmassen, enthaltend

A. 1 bis 10 Gew.-% roten Phosphor als Flammschutzmittel,

B. 1 bis 15 Gew.-% eines Trägerharzes für den Phosphor sowie

C. 0,05 bis 8 Gew.-% einer Metallverbindung als Stabilisator für den Phosphor.

Das Trägerharz ist ein niedermolekulares, niedrigschmelzendes Polyamid, vorzugsweise ein endgruppenverkapptes Copolyamid aus Caprolactam, Adipinsäure und Hexamethyldiamin.

Bevorzugter Stabilisator ist Cadmiumoxid.

EP 0 093 903 A2

Flammfeste Polyamid- oder Polyurethan-Formmassen

Die Erfindung betrifft flammfeste thermoplastische Polyamid- oder Polyurethan-Formmassen, die als Flammschutzmittel roten Phosphor und ein Trägerharz enthalten.

Es ist bekannt, daß roter Phosphor ein wirksames Flamm-
schutzmittel für verstärkte und unverstärkte Polyamid- und
Polyurethan-Formmassen ist. Ein wesentlicher Vorteil des
Phosphors gegenüber üblichen Flammenschutzmitteln auf Basis
von Halogenverbindungen liegt darin, daß er die elektrischen
Eigenschaften der Formmassen, insbesondere die Kriech-
stromfestigkeit, kaum beeinträchtigt.

Feinpulvriger roter Phosphor neigt jedoch bekanntlich bei
Reibung oder Kontakt mit heißen Metallflächen zur Entzündung
oder zu Staubexplosionen, so daß bei der Handhabung aufwendige
Vorsichtsmaßnahmen getroffen werden müssen. Außerdem kann der
Phosphor - insbesondere bei erhöhten Temperaturen und über längere
Zeiträume hinweg - disproportionieren oder oxidieren, wobei
Phosphorwasserstoff und Sauerstoffsäuren des Phosphors gebildet
werden. Letztere können zur Bildung von elektrisch leitenden
Belägen führen.

Es wurden nun schon verschiedene Maßnahmen vorgeschlagen,
mit denen diese Erscheinungen entgegengewirkt werden soll.
Am vielversprechendsten erscheint die Einbettung des Phosphors
in ein Trägerharz. Derartige Flammenschutzmittelkonzentrate
sind staubfrei, rieselfähig und schlagunempfindlich, bei der
Einarbeitung in den Kunststoff umhüllt das Trägerharz den
Phosphor und schützt ihn gegen den Kontakt mit Luft und vor
hoher Scherung.

Dd/P

In den DE-B 26 25 673, 26 25 691 und 27 34 103 wird die Verwendung von Phenol-Formaldehyd-Harzen als Trägerharz empfohlen. Es hat sich aber gezeigt, daß Phenolharze die Kriechstromfestigkeit von Formmassen herabsetzen, so daß diese für manche Anwendungszwecke, vor allem zur Herstellung von Formteilen für die Elektroindustrie, nur beschränkt eingesetzt werden können.

Im Beispiel 7 der DE-B 26 25 691 wird als Trägerharz für den Phosphor ein Copolyamid aus Caprolactam, Sebacinsäure, Adipinsäure und Hexamethyldiamin mit einem mittleren Molekulargewicht von 20 000 eingesetzt. Auch mit diesem hochmolekularem Copolyamid läßt sich keine ausreichende Stabilisierung des Phosphors erreichen.

Der Erfindung lag also die Aufgabe zugrunde, Trägerharze für roten Phosphor zu finden, welche die Kriechstromfestigkeit von Polyamid- oder Polyurethanformmassen nicht herabsetzen und eine gute Stabilisierung des Phosphors gegen Disproportionierung ermöglichen. Derartige Trägerharze sind niedermolekulare, niedrig schmelzende Polyamide, insbesondere endgruppenverkappte Copolyamide.

Gegenstand der Erfindung sind flammfeste thermoplastische Polyamid- oder Polyurethan-Formmassen, enthaltend

A. 1 bis 10 Gew.-% roten Phosphor als Flammenschutzmittel,

B. 1 bis 15 Gew.-% eines Trägerharzes für den Phosphor, sowie

C. 0,05 bis 5 Gew.-% einer anorganischen oder organischen Verbindung eines zwei- oder dreiwertigen Metalls als Stabilisator für den Phosphor,

wobei das Trägerharz C ein niedermolekulares Polyamid mit einem Molekulargewicht von 500 bis 10 000 und einem Schmelzpunkt zwischen 80 und 200°C ist, dessen Endgruppen weitgehend verkappt sind.

5

Polyamide im Sinne der Erfindung sind vorzugsweise gesättigte, lineare Homopolyamide, wie z.B. Polycaprolactam (Polyamid-6), Polyhexamethylenadipinsäureamid (Polyamid-6,6), Polyhexamethylensebazinsäureamid, Poly-
10 laurinlactam, Polyundecanamid; ferner Homo- und Copolyamide, die unter Verwendung von Adipinsäure, Acelainsäure, Sebazinsäure, Dodecandisäure oder Terephthalsäure einerseits und Hexamethylendiamin, Trimethylhexamethylendiamin, Bis-(4-aminocyclohexyl)-methan oder 2,2-Bis-(4'-aminocyclo-
15 hexyl)-propan andererseits hergestellt werden; sowie Copolyamide, die durch Polykondensation von Lactamen zusammen mit den oben genannten Dicarbonsäuren und Diaminen erhalten werden; außerdem Mischungen aus den genannten Polyamiden. Das Molekulargewicht der Polyamide liegt
20 vorzugsweise oberhalb von 15 000, insbesondere zwischen 18 000 und 50 000.

Thermoplastisch verarbeitbare Polyurethane im Sinne der Erfindung sind vorzugsweise solche, die hergestellt wurden
25 durch Polyaddition von 4,4'-Diphenylmethan-diisocyanat mit Diolen und weitere Umsetzung mit Polyester- bzw. Polyetherolen.

Die Formmassen enthalten 1 bis 10, vorzugsweise 2 bis
30 8 Gew.-% roten Phosphor als Flammenschutzmittel. Es wird ein handelsüblicher roter Phosphor verwendet, der vorstabilisiert und/oder phlegmatisiert und/oder gecoated sein kann. Die mittlere Größe der Phosphorpartikel liegt vorzugsweise
35 zwischen 0,001 und 0,2 mm.

Sie enthalten vorzugsweise 0,05 bis 8, insbesondere 0,1 bis 3 Gew.-% eines Stabilisators für den Phosphor. Dieser Stabilisator ist eine anorganische oder organische Verbindung, vorzugsweise ein Oxid, eines zwei- bis vierwertigen Metalls, insbesondere von Cadmium, Magnesium, Aluminium, Zink, Mangan, Titan oder Zinn. Besonders bevorzugt ist Cadmiumoxid.

Die Formmassen enthalten als Trägerharz erfindungsgemäß 1 bis 15, vorzugsweise 2 bis 10 Gew.-% eines niedermolekularen Polyamids mit einem Molekulargewicht von 500 bis 10 000, vorzugsweise von 800 bis 5000 und einem Schmelzpunkt von 50 bis 200°C, vorzugsweise von 80 bis 150°C. Es hat sich gezeigt, daß die Wirksamkeit der Stabilisatoren für den Phosphor, insbesondere des Cadmiumoxids, erhöht werden kann, wenn man als Trägerharze niedermolekulare Polyamide einsetzt, deren NH₂- und COOH-Endgruppen weitgehend verkappt sind. Bevorzugte Polyamide sind solche, die weniger als 20 mVal freie NH₂-Gruppen und zwischen 10 und 100, insbesondere zwischen 20 und 50 mVal freie COOH-Gruppen pro kg Polyamid enthalten. Die NH₂-Gruppen können mit Monocarbonsäuren oder deren Derivaten verkappt werden, was zur Ausbildung einer Amidendgruppe führt. Sie können auch mit Dicarbonsäuren verkappt werden, wobei Imidendgruppen entstehen, oder mit Harnstoffen. Bevorzugtes Verkapfungsmittel ist Propionsäure. Die COOH-Gruppen können z.B. mit Monoaminoverbindungen verkappt werden oder mit Isocyanaten, wobei beidesmal Amid-Endgruppen entstehen. Man kann die COOH-Gruppe auch mit einem Diamin, z.B. Hexamethylen-diamin umsetzen und die entstehende NH₂-Endgruppe dann wieder mit einer Monocarbonsäure verkappen. Der Schmelzpunkt des Polyamids muß unterhalb von 200°C liegen; deshalb sind Polyamid 6 und Polyamid 66 als Trägerharze nicht geeignet. Verwendet werden können z.B. niedermolekulares Polyamid 11 oder Polyamid 12, sowie Copolyamide, z.B. aus

Caprolactam, Hexamethyldiamin und Adipinsäure. Diese Polyamide sind bei 150 bis 200°C so niedrigviskos, daß der Phosphor ohne nennenswerte Schwerkung eingerührt werden kann. Sie haben ein hohes Aufnahmevermögen für Phosphor und sind thermisch genügend stabil.

Die Formmassen können ferner die üblichen Zusatzstoffe, wie Pigmente zum Überdecken der Eigenfarben des roten Phosphors, Verarbeitungshilfsmittel, Stabilisatoren sowie Füllstoffe enthalten. Als Füllstoffe kommen vorzugsweise Glasfasern in Frage, die mit einer Schlichte und einem Haftvermittler ausgerüstet sein können. Die Fasern können einen Durchmesser zwischen 6 und 20 µm aufweisen, die mittlere Glasfaserlänge im Spritzgußteil liegt vorzugsweise zwischen 0,08 und 0,5 mm. Als weitere Füllstoffe, die ebenfalls mit einem Haftvermittler beschichtet sein können, kommen Silikate, wie Talkum, Glimmer, Kaolin, calc. Kaolin, Zirkonsilikat in Frage, ferner Glaskugeln, Wollastonit, Quarzmehl und Kreide sowie Mischungen von Glasfasern mit Füllstoffen. Die Füllstoffe werden in Mengen von 10 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die Formmasse, eingesetzt. Die Zusatzstoffe werden mit bekannten Verarbeitungsmaschinen, z.B. Extrudern oder anderen Knet- und Mischvorrichtungen in die Kunststoff-Schmelze eingearbeitet.

Bevorzugt werden Konzentrate verwendet, die durch Einmischen von Phosphor und/oder Stabilisator in eine Schmelze des Trägerharzes hergestellt wurden. Diese Konzentrate sind meist spröde, so daß sie leicht verschuppt oder gebrochen werden können.

Die erfindungsgemäßen Polyamid-Formmassen eignen sich zur Herstellung von Formteilen, insbesondere von solchen, die auf den Elektrosektor eingesetzt werden.

Polyurethan-Formmassen können für nichtbrennbare, elastische Dämpfungselemente und Kabelisolierungen verwendet werden.

- 5 Die in den Beispielen genannten Teile und Prozente beziehen sich auf das Gewicht.

Beispiele

- 10 1. Folgende Copolyamide wurden als Trägerharze eingesetzt:

- 15 a) ein Copolyamid aus 50 Mol.-% Caprolactam, 30 Mol.-% Sebacinsäure/Hexamethyldiamin und 20 Mol.-% Adipinsäure/Hexamethyldiamin mit einem Schmelzpunkt von 150°C und einem mittleren Molekulargewicht von 20 000 (nach Beispiel 7 der DE-B 26 25 691), NH₂-Endgruppengehalt 54 mVal.kg⁻¹, COOH-Endgruppengehalt 50 mVal.kg⁻¹.
- 20 b) ein Copolyamid aus 40 Mol.-% Caprolactam und 60 Mol.-% Adipinsäure/Hexamethyldiamin, welches 72 mVal/kg NH₂- und 64 mVal COOH-Endgruppen aufweist, einen Schmelzpunkt von 160°C und ein
- 25 mittleres Molekulargewicht von 8000 hat,
- c) ein Copolyamid wie unter b) beschrieben, das aber nur 10 mVal/kg NH₂- und 24 mVal COOH-Endgruppen aufweist.

30

Herstellung der Konzentrate

- Je 400 g der Copolyamide wurden in einem Rührbehälter aufgeschmolzen und auf 180°C gebracht. In die gerührte
- 35 Schmelze wurden 600 g handelsüblicher roter Phosphor einer

mittleren Teilchengröße von 30,um und 30 g Cadmiumoxid
einer mittleren Teilchengröße von 3,um zugefügt. Die
Mischung wurde noch 15 min weitergerührt, dann ausgetra-
gen, abgekühlt, gebrochen und zu einer Korngröße von etwa
5 4 mm gemahlen.

Herstellung der Formmassen

Je 60 Gew.-Teile Polyamid 66 mit einem mittleren Molekular-
10 gewicht von 22 000 wurden auf einem Zweischnecken-
knetter ZSK der Fa. Werner und Pfleiderer aufgeschmolzen.
Durch eine Öffnung wurden 30 Gew.-Teile Glasfasern mit
einer Schnittlänge von 3 mm und mit einem Durchmesser von
10,um, zusammen mit 10 Gew.-Teilen Konzentrat zugegeben.
15 Die schmelzflüssige Mischung wurde in Strängen ausgetra-
gen, abgekühlt, granuliert und getrocknet. Aus dem Granu-
lat wurden bei 280°C Normkleinstäbe gemäß DIN 53 453
spritzgegossen. Je 50 dieser Normkleinstäbe wurden in
einem offenen Gefäß 200 Tage bei 60°C in 100 ml Wasser ge-
20 lagert, wobei die Wassermenge konstant gehalten wurde. Im
Abstand von 50 Tagen wurden aus der wäßrigen Phase Probe-
mengen entnommen, in denen die Gesamtmenge an gelöstem
Gesamtphosphor gemessen wurde.

25 Ergebnisse

	Copolyamid	löslicher Gesamtphosphor (als P), gemessen nach		
		50 d	100 d	200 d
30	a	58	105	192
	b	82	177	268
	c	5	10	22

Beispiel 2

85 Teile eines thermoplastischen Polyurethans (Elastolan 59 der Fa. Elastogran GmbH, Lemförde) wurden auf einem
5 Zweischneckenextruder ZSK aufgeschmolzen; in die Schmelze wurden 15 Teile Konzentrat gemäß Beispiel 1b und 1c zudosiert. Bei 210°C wurden Normkleinstäbe gemäß DIN 53 453 spritzgegossen; wie in Beispiel 1 beschrieben, wurden die Phosphor-Migrationswerte in Wasser bestimmt.

10

Ergebnisse:

	Copolyamid	löslicher Gesamtphosphor, gemessen nach		
		50 d	100 d	200 d
15	b	53	187	315
	c	24	77	95

20

25

30

35

Patentansprüche

1. Flammfeste thermoplastische Polyamid- oder Polyurethan-
-Formmassen, enthaltend

A. 1 bis 10 Gew.-% roten Phosphor als Flammschutz-
mittel,

B. 1 bis 15 Gew.-% eines Trägerharzes für den
Phosphor, sowie

C. 0,05 bis 8 Gew.-% einer anorganischen oder organi-
schen Verbindung eines zwei- bis vierwertigen
Metalls als Stabilisator für den Phosphor,

dadurch gekennzeichnet, daß das Trägerharz C ein
niedermolekulares Polyamid mit einem Molekularge-
wicht von 500 bis 10 000 und einem Schmelzpunkt zwi-
schen 50 und 200°C ist, dessen Endgruppen weitgehend
verkappt sind.

2. Formmassen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß die Endgruppen des niedermolekularen Polyamids
derart verkappt sind, daß es weniger als 20 mVal freie
NH₂-Gruppen und zwischen 10 und 100 mVal freie COOH-
Gruppen pro kg enthält.

3. Formmassen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß das niedermolekulare Polyamid ein Copolyamid aus
Caprolactam, Adipinsäure und Hexamethyldiamin ist.

da